Ag ALLOY FILM FOR ELECTRONIC PARTS AND SPUTTERING TARGET MATERIAL FOR FORMING Ag ALLOY FILM

Patent number:

JP2003113433

Publication date:

2003-04-18

Inventor:

MURATA HIDEO

Applicant:

HITACH! METALS LTD

Classification:

- international:

C22C5/06; C23C14/14; C23C14/34

- european:

Application number:

JP20010307336 20011003

Priority number(s):

JP20010307336 20011003

Report a data error here

Abstract of JP2003113433

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a Ag alloy film for electronic parts, which has a low electroresistance, high reflectivity improved hillock resistance, heat resistance, corrosion resistance and adhesion to a substrate and to provide a sputtering target material for forming the Ag alloy film. SOLUTION: The Ag alloy film for the electronic parts includes one or more elements selected among Sc, Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, or Yb, of 0.1-2 atom.% in total, further one or two elements from Cu and Au, of 0.1-3 atom.%, and the balance substantially Ag. The Ag alloy film among the above films for the electronic parts, includes 0.1-2 atom.% Cu selected from the above Cu and Au. Alternatively, the Ag alloy film for the electronic parts includes 0.1-3 atom.% Au selected from the above Cu and Au. The sputtering targets for forming the Ag alloy film for the electronic parts has the same compositions as the above films.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-113433 (P2003-113433A) (43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

FΙ (51) Int. C1.7 識別記号 テーマコード(参考) C 2 2 C C 2 2 C 5/06 Z 4K029 5/06 C 2 3 C D C 2 3 C 14/14 14/14 14/34 14/34 Α

審査請求 未請求 請求項の数6

OL

(全7頁)

(21)出願番号 特願2001-307336(P2001-307336)

(22)出願日 平成13年10月3日(2001.10.3) (71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

村田 英夫 (72)発明者

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属

株式会社冶金研究所内

Fターム(参考) 4K029 BA22 BC03 BC07 BD00 BD02

BD03 BD09 CA05 DC04 DC08

(54)【発明の名称】電子部品用Ag合金膜およびAg合金膜形成用スパッタリングターゲット材

(57)【要約】

【課題】 低い抵抗値と高い反射率、プロセス中でのヒ ロック耐性、耐熱性、耐食性そして基板との密着性を改 善した電子部品用Ag合金膜およびAg合金膜形成用スパ ッタリングターゲット材を提供する。

【解決手段】 Sc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、E r、Ybから選ばれる1種以上の元素を合計で0.1~ 2at%、さらにCu、Auのうち1種または2種の元 素を0.1~3at%含み残部実質的にAgからなる電 子部品用Ag合金膜である。そのうち、Cu、Auから Cuを選択し、CuをO.1~2at%含む電子部品用 Ag合金膜。また、Cu、AuからAuを選択し、Au を0.1~3at%含む電子部品用Ag合金膜である。 そしてこれら同様の成分組成を有する電子部品用Ag合 金膜形成用スパッタリングターゲットである。

1

【特許請求の範囲】

Sc, Y, Sm, Eu, Tb, Dy, E 【請求項1】 r、Ybから選ばれる1種以上の元素を合計で0.1~ 2at%、Cu、Auのうち1種または2種の元素を 0.1~3at%含み残部実質的にAgからなることを 特徴とする電子部品用Ag合金膜。

【請求項2】 Cu、AuからCuを選択し、Cuを 1~2 a t %含むことを特徴とする請求項1記載の 電子部品用Ag合金膜。

Cu、AuからAuを選択し、Auを 【請求項3】 0.1~3at%含むことを特徴とする請求項1記載の 電子部品用Ag合金膜。

【請求項4】 Sc, Y, Sm, Eu, Tb, Dy, E r、Ybから選ばれる1種以上の元素を合計で0.1~ 2at%、Cu、Auのうち1種または2種の元素を 0.1~3at%含み残部実質的にAgからなることを 特徴とするAg合金膜形成用スパッタリングターゲット 材。

【請求項5】 Cu、AuからCuを選択し、Cuを 1~2 a t %含むことを特徴とする請求項4記載の 20 Ag合金膜形成用スパッタリングターゲット材。

【請求項6】 Cu、AuからAuを選択し、Auを 1~3 a t 含むことを特徴とする請求項 4 記載の A g合金膜形成用スパッタリングターゲット材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば液晶ディス プレイ(以下、LCD)、プラズマディスプレイパネル (以下、PDP)、フィールドエミッションディスプレ イ(以下、FED)、エレクトロルミネッセンス(以 下、EL)、電子ペーパー等に利用される電気泳動型デ ィスプレイ等の平面表示装置(フラットパネルデスプレ イ、FPD) に加え、各種半導体デバイス、薄膜センサ 一、磁気ヘッド等の薄膜電子部品において、低い電気抵 抗あるいは高い光学反射率に加えて、耐食性、耐熱性、 密着性を要求される電子部品用Ag合金膜およびAg合 金膜形成用スパッタリングターゲット材に関するもので ある。

[0002]

【従来の技術】ガラス基板上に薄膜デバイスを作成する LCD、PDP、有機ELディスプレイ等などのFP D、薄膜センサー、セラミック基板上に素子を形成する 磁気ヘッド等に用いる電気配線膜、電極等には、従来か ら耐食性、耐熱性、基板との密着性に優れる金属である 純Cr膜、純Ta膜、純Ti膜等の純金属膜またはそれ らの合金膜が用いられている。近年、上記のような薄膜 デバイス用金属膜では、低抵抗な金属膜が要求されてい る。特に、FPDの分野においては、大型化、高精細 化、高速応答が可能な薄膜トランジスタ (TFT) 方式 が広く採用されているが、その配線膜には信号遅延を防 50 であるガラスや樹脂基板、樹脂フィルム、耐食性の高い

止するために低抵抗化の要求がある。たとえば、ノート パソコン等に用いられる12インチ以上の大型カラーL CDに用いられる配線では比抵抗を30µΩcm以下 に、さらに大型の15インチのデスクトップパソコン用 には10μΩ c m以下、今後の液晶テレビやより高精細 が要求される携帯情報端末等ではさらなる低抵抗な金属 膜が要求されている。

【0003】このため、これらの配線膜には耐食性や密 着性に優れたCrやTaその合金から、より低抵抗のM o、Wの合金膜、現在はさらに低抵抗であるAlにT i、Ta、Ndなどを添加したA1合金が用いられてい

【0004】特にA1-Nd合金は耐食性、耐熱性、密 着性に優れ、薄膜デバイスを製造する際の工程の加熱に よりヒロックが発生も少なく、さらに室温の基板上に成 膜した状態では比抵抗は $15\mu\Omega$ cmと高いものの、250℃以上の加熱処理等を行なうことにより5µΩcm 程度に低減することが可能であり優れた特性を兼ね備え た金属膜であることが知られている。

【0005】加えて、A1合金により形成した金属膜は 可視光域の反射率が非常に高い特徴を有する。そのた め、FPDの代表であるLCDにおいて、近年外光を効 率よく利用しバックライトを基本的に使用しない反射型 液晶ディスプレイや、さらに透過型と反射型を組み合わ せた半透過型液晶ディスプレイ等が開発されているが、 このような反射型ディスプレイに用いる反射膜にも多く 用いられてきた。

【0006】しかしながら、A1合金により形成した金 属膜であっても、今後の大型ディスプレイ、携帯機器用 ディスプレイ等で要求されるさらなる高精細化、動画に 対応した高速応答性の向上や実現する為には十分とは言 えない。加えて、既述のようにA1合金により低抵抗な 配線膜を得るには加熱処理が必要であり、樹脂基板や樹 脂フィルム等を用いた場合に十分な加熱処理を行なえな いため、低抵抗を得難いという欠点も有している。その ため、A1合金に替えてさらに低抵抗であるAgの適用 が検討されている。また、Agは反射率においてもA1 よりも優れる。近年、液晶ディスプレイには低消費電力 と表示品質向上のため、反射膜にはペーパーホワイトと 呼ばれる高い反射と可視光域でフラットな反射特性が求 められており、反射膜の用途においても反射率に優れる Agの適用が検討されている。

[0007]

30

【発明が解決しようとする課題】上述のようにAgによ り形成した金属膜は、反射膜、比抵抗ともA1やA1合 金より良好な特性を有するものの、基板に対する密着性 が低く、応力に起因するヒロックの発生、さらに耐熱 性、耐食性が低いという欠点を有する。例えば、Agを FPDの配線膜あるいは反射膜として用いた場合、基板

金属箔、例えばステンレス箔等に対して膜の密着性が低く、プロセス中に剥がれが生じるという問題を生じる。【0008】また、ディスプレイの製造時の加熱工程等により、A1と同様にヒロックが発生し、膜表面の平滑性が低下する。さらに、基板の材質や加熱雰囲気によっては膜が凝集し、膜の連続性が失われることによる大幅な反射率の低下、抵抗の増大を生じる。また、耐食性が低いことに起因して、基板上に成膜した後、1日程度大気に放置しただけで変色し、黄色味を帯びた反射特性となる。さらに、ディスプレイの製造時に使用する薬液により腐食され、大幅に反射率の低下、抵抗の上昇を招いてしまう問題があった。

【0009】上記の問題を解決するために特開平9-324264号公報にはAuを0.1~2.5 at%、Cuを0.3~3 at%添加する合金が、特開平11-119664号公報には接着層上にAgにPt、Pd、Au、Cu、Niを添加する合金、特開2001—192752号公報ではAgにPdを0.1~3wt%、Al、Au、Pt等を0.1~3wt%添加する合金が提案されている。

【0010】しかし、これらに開示される方法により元素を添加した場合、抵抗の増加や、反射率、特に可視光域の低波長側での反射率の低下を生じるなど、低抵抗、高反射率、密着性、ヒロック耐性、耐食性、耐熱性の全てを満足できる合金膜は得ることは出来ない。具体的には、例えばPd、Pt、Nid0.2%以上添加すると反射率が低下し、さらに含有量が1at%を越えると比抵抗が $5\mu\Omega$ cmを越えてしまう。またAuとCuを添加した場合は反射率の低下や抵抗の増加は少ないが耐熱性と密着性に問題がある。

【0011】本発明の目的は、低い電気抵抗と高い反射率、ヒロック耐性、耐熱性、耐食性、そして基板への密着性を兼ね備えたAg合金系電子部品用金属膜を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するべく、鋭意検討を行った結果、Agに、選択した元素を複合添加してAg合金膜とすることにより、本来Agの持つ高い反射率と低い電気抵抗を大きく損なうことなく耐食性を向上し、さらに基板への密着性 40 も改善できることを見いだし、本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明はSc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ybから選ばれる1種以上の元素を合計で0.1~2at%、Cu、Auのうち1種または2種の元素を0.1~3at%含み残部実質的にAgからなる電子部品用Ag合金膜である。この際、Cu、AuからCuを選択し、Cuを0.1~2at%含むこと、またはCu、AuからAuを選択し、Auを0.1~3at%含むことが好ましい。

【0014】また、別の本発明はSc、Y、Sm、E

u、Tb、Dy、Er、Ybから選ばれる1種以上の元素を合計で $0.1\sim2$ at%、Cu、Auのうち1種または2種の元素を $0.1\sim3$ at%含み残部実質的にAgからなるAg合金膜形成用スパッタリングターゲット材である。この際Cu、AuからCuを選択し、Cuを $0.1\sim2$ at%含むこと、またはCu、AuからAuを選択し、Auを $0.1\sim3$ at含むことが好ましい。【0015】

【発明の実施の形態】本発明の電子部品用Ag合金膜の重要な特徴は、Sc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ybから選ばれる1種以上の元素と、Cu、Auのうち1種または2種の元素とを適量ずつ複合して含有し、これにより抵抗の増加、反射率の低下や膜剥がれを抑制しながら基板に対する密着性、および耐食性を改善している点である。

【0016】以下に、本発明の電子部品用Ag合金膜で、Sc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ybを合計で0.1~2at%、さらにCu、Auのうち1種または2種の元素の含有量を合計で0.1~3at%とする理由を説明する。先ず、Sc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ybを含有することにより電子部品用Ag合金膜の耐食性が改善する。しかし、含有量が0.1at%未満では耐食性の改善効果がなく、一方、2at%を超えると耐食性には優れるものの抵抗の増加と反射率の低下を生じる。よって、その含有量は0.1~2at%とする。好ましくは0.2~1at%である。

【0017】また、同時に添加するCu、Auの1種または2種の元素を含有することにより、ヒロックの発生を低減することができる。しかし合計の含有量が0.1 at%未満ではヒロックの抑制効果がなく、一方、3at%を越えると抵抗の上昇と、可視光域の低波長側での反射率が低下してしまう。よって、その含有量は0.1~3at%とする。好ましくはCu、Auのうち元素のうち、Cuを0.1~2at%、またはAuを0.1~3at%を単独で含有することで、より高い反射率と低抵抗な電子部品用Ag合金膜を得ることが可能となる。【0018】本発明の上記元素群の含有による低抵抗、

反射率の維持または向上の理由は明確ではない。しかし、本発明で選定したSc、Y、Eu、Sm、Tb、Dy、Er、Ybの添加元素はAgと化合物を形成し易く、粒界に析出することでAgの粒界腐食を抑制し、耐環境性を向上させる。さらにAgより融点の高く、Agと混ざり易いCu、Auを添加することで、原子の拡散を遅らせヒロックの発生を抑制することができる

【0019】すなわち、粒界でのAgとSc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ybの化合物の析出と、粒内にCu、Auが滞留することにより加熱工程での原子の移動に伴う粒の異常成長によるヒッロクの発生や凝集が抑制され、耐熱性が向上する。また、粒成長を抑制 できることに加え、凹凸形状化や、それによるボイドの

発生も抑制されることから、微細かつ平滑な表面形態となるために抵抗の増加と反射率の低下も抑制できる。さらに、これら元素の添加により膜応力が低減される効果と、凝集抑制の両方の効果により、密着性が改善されると考えられる。

【0020】通常、スパッタリング等で形成される膜においては、その添加される元素は、マトリクス中に過飽和で固溶する。つまり、結晶格子間に添加元素が過飽和に侵入することから、その格子が乱れ、自由電子の動きが阻害されるために抵抗は増加する。これに対し本発明10の場合、添加元素であるSc、Y、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、YbとAgの化合物が粒界析出することで、Ag粒内はAg単独またはAgと結晶格子の近いCu、Auの固溶した組織となり自由電子の動きも阻害されないことも、低い抵抗を維持できる理由と考えられる。

【0021】本発明の電子部品用Ag合金膜は、安定した抵抗、反射率を得るために膜厚としては50~300nmとすることが好ましい。50nm未満であると、膜の表面形態が変化し易く、抵抗が増加する。さらに例えば20平面表示装置に用いた場合に光が透過するために、反射率が低下する。一方、300nmを超える膜厚であると、抵抗、反射率は大きく変化しないが、膜応力により剥がれ易くなるとともに、膜を形成する際に時間が掛かり、生産性が低下する。

【0022】また、本発明の電子部品用Ag合金膜を形成する場合、ターゲット材を用いたスパッタリングが最適である。スパッタリング法ではターゲット材とほぼ同組成の膜が形成できるためであり、本発明の電子部品用金属膜であるAg合金膜を安定に形成することが可能となる。このため別の本発明は、本発明の電子部品用Ag合金膜と同じ組成を有するAg合金膜形成用スパッタリングターゲット材である。

【0023】ターゲット材の製造方法については種々あるが、一般にターゲット材に要求される高純度、均一組織、高密度等を達成できるものであれば良い。例えば、辛苦有用開放により所定の組織に調整した後、金属製の鋳型に鋳込み、さらにその後、鍛造、圧延等により板状に加工し、機械加工により所定の形状のターゲットに仕

上げることで製造できる。

【0024】本発明の電子部品用Ag合金膜を形成する際に用いる基板として、ガラス基板、Siウェハーを用いることが好適ではあるが、スパッタリングで薄膜を形成できるものであればよく、例えば樹脂基板、金属基板、その他樹脂箔、金属箔等でもよい。

[0025]

【実施例】電子部品用金属膜であるAg合金膜の目標組成と実質的に同一となるように真空溶解法でインゴットを作成し、冷間圧延にて板状に加工した後ターゲット材を作製し、機械加工により直径100mm、厚さ5mmのターゲット材を作製した。そのターゲット材を用いてスパッタリングにより、ガラス基板またはSiウェハー上に膜厚200nmの電子部品用金属膜であるAg合金膜を形成し、膜特性として、比抵抗は4端子法、反射率は光学反射率計を用いて測定した。

【0026】さらに、所定製品としての製造工程を経た後での膜特性の変化を評価するために、上記作製した電子部品用金属膜であるAg合金膜を以下の条件で評価した。耐熱性評価としては温度250℃、窒素ガス雰囲気中で2時間の加熱処理を施した後の比抵抗、反射率を評価し、環境性評価試験としては温度80℃、湿度90%の大気中に24h放置した後の特性を、そして、プロセス評価試験として、上記耐熱性評価を施した金属膜に、東京応化製OFPR-800レジストをスピンコートにより形成し、フォトマスクを用いて紫外線でレジストを露光後、有機アルカリ現像液NMD-3で現像し、レジストパターンを作製し、レジストパターンのない部分の反射率を再度測定した。その後、リン酸、硝酸、酢酸の混合液でエッチングし、金属膜配線を作成し、その抵抗を測定し比抵抗を求めた。

【0027】また、膜の密着性を評価するために、熱処理を行った金属膜の表面にスコッチテープを貼りつけ、斜め 45° 方向に引き剥がした際の面積を $20cm^2$ あたりの面積率にて表し密着力として評価した。以上の測定した結果を表1、表2に示す。

[0028]

【表1】

			-	_		_	_	_	_		_	_	_	_	_	_		_	_	-		_	_
区分			比較例	本発明例	本発明例	比較例	本発明例	本発明例	本発明例	本発明例	本発明例	本発明例	比較例	比較例	比較例	本発明例	本発明例	比較例	本発明例	比較例	比較例	比較例	上較例
	密着性	(%)	50	80	80	82	80	85	06	82	06	<u> </u>	06	- 5/	65	85	85	06	85	85	80	70	08
7,0七人試験後	比抵抗	ДΩсш	10.5	3.2	3.5	5.2	3.5	3.4	5.0	3.4	4.8	4.4	4.9	5.2	5.6	4.2	3.4	5.1	4.7	5.6	7.7	7.2	7.2
	反射率	(%)	82	94.3	96.8	92.3	96.5	96.5	94.0	95.3	95.8	97.1	93.5	94.2	94.3	96.7	96.4	93.8	96.7	88.0	93.0	94.2	95.4
熱処理後 環境試験後	比抵抗	μΩcm	3	3.1	3.4	5.4	3.5	3.3	4.8	3.5	4.9	4.4	4.2	5.4	5.9	4.0	3.2	5.5	4.8	6.4	5.0	5.5	16.2
	反射率	(%) %)	86	96.6	97.4	92.4	9.96	97.4	94.2	96.7	95.8	6.96	93.9	93.9	94.5	96.7	96.4	93.8	9.96	92.0	89.5	86.4	94.5
	比抵抗	μ Ω cm	9.7	2.7	3.1	5.3	3.1	2.8	4.8	2.7	4.7	4.2	4.3	5.3	5.4	3.8	2.8	4.2	4.4	4.9	5.5	5.6	7.0
	反射	率(%)	70	93.8	96.6	92.2	96.0	86.2	94.0	94.8	95.7	6.96	93.4	94.0	94.4	6.7	6.3	93.7	96.5	89.0	84.8	82.3	92.0
成膜時	比抵抗	дπ	2.5	2.6	2.9	4.5	2.9	2.7	4.4	2.7	4.1	3.7	3.5	4.5	4.9	3.4	2.7	3.6	4.0	4.0	3.1	2.6	15.0
	反射	率(%)	99.5	99.1	98.5	92.8	98.9	98.6	94.5	99.0	96.3	98.0	94.3	94.8	95.0	97.8	98.1	94.4	97.5	94.0	98.5	99.3	98.5
																0.2 Cu	1 Cu	1.0 Cu	1.0 Au				
		組成(at%)		0.50 Cu	1.00 Cu	2.00 Cu	0.30 Cu	1.00 Cu	3.00 Cu	0.50 Cu	1.50 Cu	0.45 Cu	3.20 Cu	0.20 Cu	1.50 Gd	0.30 Tb-	0.20 Eu-	1.00 Er-	0.45 Cu-	1.50 Cu	1.50 Au		
		組成		0.1 Sm-		2.5 Sm-	0.5 Dy-	0.3 Dy-	2.0 Dy-	0.2 Er-	2.0 Er-	1.5 Er-	0.5 Er-	2.5 Er-	1.5 Sc-	1.0 Y-	0.2 Dy-	1.1 Yb-	1.5 Sm-	1.5 Pd-	1.5 Cu-	0.5 Cu	1.5 Nd
			Ag	2 Ag- (3 Ag- (Ag-	Ag-	Ag-	Ag- ;		9 Ag-	10 Ag	11 Ag- (14 Ag-	15 Ag- (16 Ag-		18 Ag-	19 Ag-		I AI-
		9	-	7	ကြ	4	5	9	<u> </u>	8	6	2	=	12	5	14	15	16	1	18	19	20	21

【表2】

[0029]

40

【0030】純Ag膜は、成膜時には $2.5\mu\Omega$ cmの 抵抗と99%の反射率を有するが、熱処理、環境試験を 行なうと大幅に抵抗は増加し、反射率が低下するととも に、密着性が低いことがわかる。また、A1-Nd合金 は、成膜時の比抵抗は高く、反射率は低いことがわか る。熱処理後比抵抗は低下するが、その値は5μΩ c m 以上と高い。一方、本発明のAgに希土類元素であるS c、Y、Eu、Sm、Tb、Dy、Er、Ybから選ば れる1種以上の元素とCu、Auのうち1種または2種 の元素を含むAg合金膜は、成膜時には、Agより比抵 抗は高く、反射率はわずかに低いが、A1-Nd合金よ りは比抵抗、反射率とも良好であり、熱処理後、環境試 50 の低下が大きくなる。また、Cu、Auは3%を越える

験、プロセス試験を行なっても、抵抗の増加、反射率の 低下は少なく、密着性が大幅に改善されていることがわ かる。その効果は添加量が多い程向上していることがわ かる。その改善効果は各々の添加量0.1 a t %以上で 明確となり、各試験を行なった後も十分な反射率を維持 している。

【0031】しかし、その添加量が増加すると各試験後 の反射率の低下こそ少ないが、成膜時の反射率が低下 し、95%以上の高い反射率が得難くなる。希土類元素 であるSc、Y、Eu、Sm、Tb、Dy、Er、Yb はその合計が2 a t %を超えると比抵抗の増加と反射率 11

と反射率の低下が大きくなり、特に Cuは 2%を越えると反射率の低下が大きく、95%以上の反射率を得ることが難しくなる。

【0032】また、さらに低い $3.5\mu\Omega$ c m以下の比抵抗を安定して得るには、その含有量は希土類元素であるS c、Y、E u、S m、T b、D y、E r、Y bは $0.2\sim0.5$ a t%が望ましい。

[0033]

【発明の効果】本発明によれば、低い抵抗と高い反射率と耐熱性、耐環境性、そして基板との密着性を改善した電子部品用金属膜を安定に得ることが可能である。よって、低抵抗が必要な高精細なLCD、有機EL、PDP等や、携帯情報端末等に用いられる低消費電力が要求される反射型LCD等の平面表示装置や各種薄膜デバイスに有用であり、産業上の価値は高い。

THIS PAGE BLANK (USPTO)